



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 530 826 A1**

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 92115171.8

51 Int. Cl.<sup>5</sup> **C05F 3/00, C05F 5/00,  
C05F 7/00**

22 Anmeldetag: 04.09.92

30 Priorität: 06.09.91 DE 4129641

40 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
10.03.93 Patentblatt 93/10

60 Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE DK LI LU NL

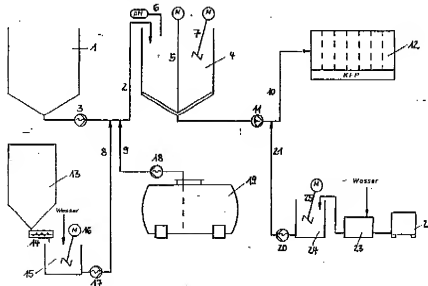
71 Anmelder: **NALVA UMWELTECHNIK GmbH**  
Schaberweg 23  
W-6380 Bad Homburg v.d.H.(DE)

72 Erfinder: **Lehmkuhl, Josef**  
c/o **Nalva Umwelttechnik GmbH Schaberweg**  
23  
W-6380 Bad Homburg v.d.H.(DE)

74 Vertreter: **Ruschke, Olaf et al**  
Plenzenauerstrasse 2  
W-8000 München 80 (DE)

90 Verfahren zum Entwässern von Flüssigschlamm und Verwendung des entwässerten Schlammkonzentrats als Bodenverbesserer und Düngemittel.

91 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entwässerung von Flüssigschlamm unter Behandlung des Schlammes mit Fällungszusätzen. Dabei wird der Schlamm mit Zusätzen behandelt, die mindestens eine Magnesiumverbindung und gegebenenfalls ein oder mehrere Phosphate enthalten. Durch diese Konditionierung werden die Ammoniumgehalte teilweise oder weitgehend als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Der so vorkonditionierte Schlamm wird dann auf einem Entwässerungsaggregat entwässert. Aus der Entwässerungseinrichtung wird ein Filtrat mit verminderter Nährstoff-Fracht und ein entwässertes Schlammaggregat mit erhöhtem Nährstoffangebot abgezogen. Das Filtrat wird einer Kläranlage zugeführt und kann zur weiteren Fällung von Ammonium nach dem CAFR-Verfahren behandelt werden.



## EP 0 530 826 A1

Die Erfindung betrifft ein neues und außerordentlich wirksames Verfahren zum Entwässern von Flüssigschlamm unter Behandlung des Schlammes mit chemischen Fällungszusätzen. Sie stellt insoweit aber auch ein ökonomisches Verfahren zur Klärschlammmentwässerung bereit, bei dem die Ammoniumgehalte des wässrigen Klärschlammes weitgehend ausgefällt werden. Der so entwässerte Schlamm kann

günstig als Bodenverbesserer und als Düngemittel verwendet werden.  
Unter Schlamm versteht man im allgemeinen ein System aus Flüssigkeit (meistens Wasser), in dem vorwiegend hydrophile Feststoffteilchen, die ggf. auch kolloidaler Natur sein können, feinverteilt sind. Stickstoffverbindungen enthalten die Schlämme fallen in unterschiedlichen Kategorien in großen Mengen an, insbesondere Klärschlämme, Gülleschlämme, Faulschlämme, Belebtschlämme, Treber und Vinasse und dergl.

Das Klärschlammvorkommen in der (alten) Bundesrepublik erreicht jährlich ca. 19 Mio to, wobei die Trockenmasse ca. 1,8 Mio to ausmacht. Der Stickstoff in Klärschlämmen liegt meistens zu mehr als 90 % in der Ammoniumform vor. Auch durch Gülle wird ein erheblicher Stickstoffgehalt in Form von Ammoniumverbindungen erzeugt. Die chemische Entsorgung dieser riesigen Mengen Ammoniumstickstoff hat in der letzten Zeit zunehmend Aufmerksamkeit gefunden.

Die Klärschlamm Entsorgung ist heute eine der wichtigsten Umweltschutzmaßnahmen, wobei an sich drei Möglichkeiten in Betracht kommen:

- (1) Die Verbringung in die Landwirtschaft.
- (2) Die Verfestigung und Deponierung.
- (3) Die Klärschlammverbrennung.

Dabei ist die Deponierung die schlechteste Lösung, weil Deponieraum immer knapper und teurer wird. Eine problematische Lösung ist aber auch die Verbringung in die Landwirtschaft, weil einerseits Schwermetall-Verunreinigungen ein limitierender Faktor sind und andererseits die Überdüngung durch zu schnellen Ammonium-Eintrag erhebliche Nachteile in sich birgt. Klärschlamm enthält etwa 200 bis zu mehr als 1.000 mg Ammonium/Liter in gelöster Form. Bei der landwirtschaftlichen Verwertung des Klärschlammes wird dieses Ammonium sehr schnell an den Boden abgegeben, so daß es nicht schnell genug von einer Pflanze umgesetzt werden kann und sich durch Oxidationsvorgänge aus  $\text{NH}_4$  Nitrat bildet, das zu einer erheblichen Grundwasserbelastung geworden ist.

Bis vor einigen Jahren galt die Klärschlammverbrennung mit der größtmöglichen Volumenreduzierung als optimale Entsorgungsmöglichkeit. Inzwischen weiß man aber, daß auch die Klärschlammverbrennung Nachteile hat, insbesondere im Hinblick auf die Emissionen, z.B. die  $\text{CO}_2$ -Entwicklung (Treibhaus-Effekt) oder die Dioxinbildung.

Gewisse Tendenzen führen heute wieder verstärkt zu einer landwirtschaftlichen Nutzung des Klärschlammes, wobei jedoch auf eine Veredelung dieses Abfallprodukts hingearbeitet werden muß.

Stand der Technik bei der Klärschlammmentwässerung ist die verbesserte Entwässerung durch Konditionierung mit Hilfe von Kalkhydrat und/oder Hydroxid-Bildnern wie Eisenchlorid/sulfat bzw. Aluminiumchlorid/sulfat. Der Einsatz von Kalk bewirkt eine pH-Wert-Erhöhung und gleichzeitige Verfestigung. Da sich jedoch in der Regel der pH-Wert auf über 12 erhöht, werden aus dem alkalischen Milieu beträchtliche Mengen Ammoniak freigesetzt. Die Alkalisierung des Klärschlammes durch Kalk wird in einigen Fällen von der Landwirtschaft gewünscht, wenn saure Böden zu bewirtschaften sind. An anderen Stellen ist jedoch die hohe Alkalität unerwünscht.

Der Fällungsmechanismus zur Bildung von Magnesiumammoniumphosphat ist aus der analytischen anorganischen Chemie bekannt. Das Verfahren der DE-OS 37 32 896 macht hiervon insoweit Gebrauch, als zur Eliminierung von Ammonium und Phosphat aus Abwasser oder Prozeßwasser ein pH-Wert zwischen 7 und 10 eingestellt und durch Zugabe von Magnesiumsalz und/oder Magnesiumoxid diese Komponenten als  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  auskristallisiert und abgetrennt werden. Charakteristisch für dieses Verfahren ist die Abfolge verschiedener Stufen, wobei im wesentlichen zuerst Phosphorsäure vorgelegt wird und anschließend Magnesiumsalze sowie Natronlauge zur Einstellung des pH-Wertes auf ca. 9,0 zugegeben werden. Diese Vorgehensweise hat auch bei Abwasser verfahrenstechnische Nachteile; außerdem ist der chemische Fällungsmechanismus nicht optimal.

Durch Ansäuern mit Phosphorsäure und die spätere Anhebung des pH-Wertes werden verschiedene pH-Wertstufen durchwandert, so daß sich nicht nur Magnesiumammoniumphosphat, sondern auch andere Magnesium- und Calciumsalze bilden, insbesondere Phosphate und Carbonate. Die Ammonium-Eliminierung bleibt oft sehr unbefriedigend. Auch die Fällungsmittelmengen und die Kosten sind relativ hoch. Bei Massentrachten ist das Arbeiten bei zwei unterschiedlichen pH-Werten noch problematischer. Darüberhinaus wird das Verfahren der DE-OS 37 32 896 auch dadurch erschwert, daß als alkalisierendes Magnesiumsalz insbesondere  $\text{MgO}$  eingesetzt wird, welches nur sehr schwer wasserlöslich ist. Ferner ist die Anwendung von  $\text{MgO}$  für die Einstellung des pH-Wertes auf ca. 9,0

## EP 0 530 826 A1

In der noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 40 40 067.0 wird ein demgegenüber bedeutend verbessertes Verfahren zur chemischen Fällung von Ammonium aus Abwasser und anschließenden Rückgewinnung beschrieben (CAFR-Verfahren). - Für die Fällung des Ammoniums als Magnesiumammoniumphosphat-hexahydrat wird dabei bevorzugt eine stabilisierte Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung hoher Fällungsaktivität eingesetzt. Durch gleichzeitige Zugabe des Fällungsmittels und von Natronlauge wird ein konstanter optimaler pH-Wert von ca. 9,0 eingestellt. Unter diesen Bedingungen wird eine Ammonium-Eliminierung von 95 bis 99 % gewährleistet. Da die Fällung des kristallinen Magnesiumammoniumphosphats spontan erfolgt, kann bei diesem Verfahren mit sehr kurzen Verweilzeiten gearbeitet werden. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens arbeitet man im wesentlichen mit folgenden Verfahrensschritten: (1) Feststoff-Vorabscheidung mit einem Polyelektrolyt; (2) Fällungsreaktion; (3) Kristallstababscheidung; und (4) Statische Entwässerung. Ein wesentlicher Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß mit relativ niedrigen Investitionen (Behälter, Dosierpumpen) im Durchlaufverfahren eine fast quantitativ chemische Fällung von Ammonium ermöglicht wird. Beispielsweise werde 5 m<sup>3</sup> Filtratabwasser pro Stunde mit einem Ammoniumgehalt von ca. 1.000 mg Ammoniumstickstoff/Liter behandelt. Das ammoniumreiche Filtrat entsteht nach der thermischen Schlammkonditionierung und anschließenden Entwässerung in einer kommunalen Kläranlage. Die unmittelbare Ammoniumfällung innerhalb des unfiltrierten Klärschlammes ist indes nicht in Betracht gezogen worden.

In einem Abwasser ist der Anteil der Sink- und Schwebstoffe naturgemäß begrenzt; 150 l Haushaltsabwasser enthält ca. 60 g Sinkstoffe, 30 g Schwebstoffe und ca. 100 g gelöste Stoffe. Bei Schlämmen mit einem höheren Feststoffanteil (mehr als 1 Gew.-% und meistens mehr als 2 Gew.-%, manchmal sogar mehr als 12 Gew.-%) liegen die Fällungskonditionen offenbar anders und sind im allgemeinen viel komplexer, so daß Rückschlüsse über die Gängigkeit bei Abwasser und Industrierwasser auf Flüssigschlamm kaum möglich ist. Die Wirtschaftlichkeit des vorstehend skizzierten Verfahrens wird aber erst dadurch erreicht, daß gleichzeitig ein Weg für die Nutzung des Fällungsproduktes Magnesiumammoniumphosphat beschränkt wird, bei dem aus dem Fällungsprodukt der Wertstoff Ammoniak (wäßrige Lösung) und wiederum das Fällungsreagenz Magnesiumhydrogenphosphat gewonnen wird. Die Ammoniaklösung findet Einsatz nicht nur für die Düngemittelherstellung, sondern auch in Kraftwerken bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe, wobei die umweltbelastenden Stickoxide eliminiert werden können.

Der Erfindung liegt als Aufgabe zu Grunde, ein einfaches wirksames Verfahren zu entwickeln, mit dem die Ammoniumgehalte eines Flüssigschlammes direkt und unmittelbar aus der Flüssigschlammphase ausgefällt werden können, wobei gleichzeitig eine Verbesserung des Entwässerungsverhaltens des Flüssigschlammes angestrebt wird. Ein weiterer zusätzlicher Aspekt der Erfindung besteht in der Eröffnung einer nutzvollen und den Nutzwert bessernden Verwertung des Fällungsproduktes.

Hierzu schlägt die Erfindung zur Entwässerung von Flüssigschlamm unter Behandlung des Schlammes mit Fällungszusätzen vor, den Schlamm mit Zusätzen zu behandeln, die mindestens eine Magnesiumverbindung und gegebenenfalls ein oder mehrere Phosphate enthalten. Durch diese Konditionierung werden die Ammoniumgehalte teilweise oder weitgehend als Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt. Der so vorkonditionierte Schlamm wird dann auf einem Entwässerungsaggregat entwässert. Aus der Entwässerungseinrichtung, die vorzugsweise eine Kammerfilterpresse, ein Vakuumfilter, eine Siebandpresse, eine Zentrifuge oder ein Hydrozyklon ist, wird ein Filtrat mit verminderter Nährstoff-Fracht und ein entwässertes Schlammaggregat mit erhöhtem Nährstoffangebot abgezogen. Das Filtrat wird einer Kläranlage zugeführt und kann zur weiteren Fällung von Ammonium nach dem CAFR-Verfahren behandelt werden.

Bevorzugte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der Patentansprüche 2 bis 23. Die Verwendung des mit dieser Vorkonditionierung behandelten und entwässerten Schlammgutes als Bodenverbesserer bzw. als Düngemittel, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Magnesium- und/oder Kalium-haltiger Düngemittelkomponenten, ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das Milieu eines alkalisierten Flüssigschlammes besonders günstige Bedingungen für die Fällung und Kristallisation von  $MgNH_4PO_4$  schafft. Mit dieser Fällungsreaktion geht gleichzeitig eine Verbesserung der Entwässerung infolge einer vorteilhaften Stützgerüstbildung in dem Flüssigschlammaggregat einher. Fällung und Entwässerung beeinflussen sich somit gegenseitig synergetisch. Im Ergebnis wird ein Entwässerungsfiltrat mit deutlich verminderter Ammonium- und Phosphatfracht erhalten, während der entwässerte Schlamm durch die mitgefällten Magnesiumammoniumphosphat-Verbindungen und wegen des dadurch erhöhten Nährstoffangebots eine deutliche Aufwertung erfährt. Das Entwässerungsfiltrat wird zu einer Kläranlage geleitet.

Das Wesen der Erfindung besteht somit in einer simultanen Ammoniumfällung, einer völlig neuen Konzeption, die Schlammkonditionierung mit Ammoniumfällung verknüpft. Zur Schlammkonditionierung wird bevorzugt Magnesia ( $MgO$ ) eingesetzt. Magnesia hat ähnliche, teilweise jedoch günstigere Eigenschaften als Branntkalk ( $CaO$ ), wird genauso oelagert und dosiert. Es alkalisiert jedoch etwas schwächer, ist weniger

## EP 0 530 826 A1

ätzend und vermag Ammonium zu binden. Diese letztgenannten Eigenschaften favorisieren den Einsatz von MgO in dem erfindungsgemäßen Verfahren. Mit Magphos-20, einer stabilisierten Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung (enthält ca. 4 Gew.-% Mg und ca. 15 Gew.-% P) wird deshalb ohne zusätzliche pH-Korrektur Magnesiumammoniumphosphat gebildet. Die Technik des erfindungsgemäßen Verfahrens ist somit sehr einfach und effektiv, zumal alle Installationen der Kalk-Eisen-Konditionierung genutzt werden können. Zusätzlich stellen sich folgende Vorteile ein:

- (1) keine Ammoniakgas-Entwicklung
- (2) weniger Konditionierungsfeststoff im Filterkuchen
- (3) Filterkuchen wird aufgewertet und daher landwirtschaftlich besser nutzbar
- (4) Ammoniumreduzierung im Filtrat
- (5) niedrigerer pH-Wert im Filtrat und Eluat.

Als Flüssigschlamm werden erfindungsgemäß die eingangs genannten Systeme verstanden, die mit Ammoniumgehalten befrachtet sind. Ihr Feststoffgehalt liegt meistens höher als 1 Gew.-%, vielfach auch über 2 Gew.-%. Schlämme mit 5 Gew.-% und höher, z.B. 8 Gew.-% oder 10 Gew.-% sind möglich. Im allgemeinen arbeitet das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut bei Gehalten von 2 bis 10 Gew.-%. Spezielle Anwendung findet das Verfahren bei Klärschlämmen und Gülleschlämmen. Treber- und Vinasse-schlämme sind Aggregat aus Biotechnologie, deren Ammoniumgehalte bei der praktischen Weiterverarbeitung stören können. Hervorragende Bedeutung hat das erfindungsgemäße Verfahren jedoch bezüglich der simultanen Ammoniumfällung im Klärschlamm. Die folgenden Beispiele erläutern deshalb diesen besonderen Erfindungsaspekt.

In der Zeichnung ist ein Verfahrensschema zur simultanen Ammoniumfällung bei der Flüssigschlamm-entwässerung über eine Kammerfilterpresse wiedergegeben. Der Flüssigschlamm aus einer Schlamm-Vorlage 1 wird über eine Leitung 2 mittels einer Schlammpumpe 3 in einen Reaktor 4 gepumpt, der mit einem motorbetriebenen Mischorgan 5, pH-Meßvorrichtung 6 und Rührmischer 7 ausgerüstet ist. Auf dem Weg zum Reaktor 4 wird der Schlamm über Leitung 8 mit einer MgO-Aufschlämmung und über Leitung 9 mit einer Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung versetzt, so daß im Reaktor 4 Magnesiumammoniumphosphat ausgefällt werden kann, das zusammen mit dem Schlamm über Leitung 10 zur Kammerfilterpresse 12 mittels Pumpe 11 gepumpt wird. Die MgO-Aufschlämmung wird mit dem aus dem MgO-Silo 13 mittels Förderschnecke 14 entnommenen Magnesiumoxid in dem mit Rührwerk 16 ausgerüsteten Behälter 15 mit Wasser angesetzt und über die Pumpe 17 und Leitung 8 zugeleitet. Die Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung (Magphos 20) wird mittels Pumpe 18 aus einem Containment 19 entnommen. Die Flockungsmittelzugabe erfolgt über Pumpe 20 und Leitung 21 in die Leitung 10. Aus dem Vorratsbehälter 22 für Flüssigpolymer (z.B. Nalco 41-32) wird in einem Mischer 23 (Optimizer) und mit Rührwerk 25 ausgerüstetem Mischgefäß 24 durch Phaseninversion eine verdünnte stabilisierte Polyelektrolytlösung hergestellt, die zum Schlamm zudosiert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren setzt dem Flüssigschlamm mindestens eine Magnesiumverbindung zu, wobei Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid besondere Vorteile haben, da sie gleichzeitig als Alkalisierungsmittel dienen und es ermöglichen, ohne Laugenzufuhr den zur Fällung von Magnesiumammoniumphosphat günstigsten pH-Wert einzustellen. Statt der bisherigen Hydroxidbildner auf der Basis von Eisen- bzw. Aluminiumsalzen wird vorzugsweise eine Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung verwendet. Die gelösten Ammoniumionen können mit den zugegebenen Magnesium- und Phosphationen zu Magnesiumammoniumphosphat (Hexahydrat) reagieren. Der gelöste Nährstoff Ammonium wird somit kristallin in den Schlamm eingebunden. Bei der späteren Ausbringung in die Landwirtschaft köst sich Magnesiumammoniumphosphat nur langsam auf, so daß Ammonium als Nährstoff für die Pflanze voll genutzt werden kann, ohne als Nitrat den Wasserhaushalt zu schädigen.

Wenn der Flüssigschlamm bereits eine beachtliche Phosphatfracht aufweist, kann dieser Phosphatgehalt für die Ammoniumfällung genutzt werden. Im allgemeinen enthält jedoch der Zusatz eine oder mehrere Phosphatverbindungen. Besonders wird bevorzugt, daß das Phosphat eine Magnesiumphosphatverbindung ist, da sich hierdurch der Grad der Ammoniumfällung leichter steuern läßt. Geeignete Magnesiumphosphatverbindungen sind Magnesiumtetrahydrogenphosphat  $MgH_4(PO_4)_2$ , Magnesiumhydrogenphosphat  $MgHPO_4$ , Trimagnesiumphosphat  $Mg_3(PO_4)_2$ , Magnesiumdiphosphat  $Mg_2P_2O_7$ , Magnesiumkaliumphosphat  $MgKPO_4$  und andere.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird sowohl Magnesiumoxid als auch mindestens eine Magnesiumphosphatverbindung zugesetzt. Magnesiumhydrogenphosphat wird besonders bevorzugt; die Verwendung einer entsprechenden  $MgHPO_4$ -Lösung hat den Vorteil einer besseren und Verlässlicheren Dosierbarkeit.

Das zur Fällungsreaktion vorzugebende Mg-P-N-Verhältnis (Atomgewichtsbasis) ist erfindungsgemäß

Ein Grad der Ammoniumfällung mitatehöchste und sollte vorzugsweise bei einem (0,5:1,5):1,0:1,0

## EP 0 530 826 A1

liegen. Wenn eine möglichst weitgehende Ammoniumfällung erwünscht ist, sollte das Verhältnis nahe dem stöchiometrischen  $Mg\cdot P\cdot NH_4$ -Verhältnis von etwa 1:1:1 eingestellt werden. Der Magnesiumanteil kann jedoch auch höher gestellt werden, beispielsweise bis zu einem 3fachen Überschuß über das stöchiometrische Verhältnis hinaus, damit ein möglichst hoher Ammoniumanteil durch Magnesiumammoniumphosphat gefällt wird und das Filtrat noch einen erhöhten Magnesiumgehalt aufweist, der dann dem Hauptstrom einer Kläranlage zugeleitet und dort nach entsprechendem Phosphat- und Ammoniumangebot zur CAFR-Fällung von Magnesiumammoniumphosphat verwendet werden kann.

Der günstigste pH-Wert für die simultane Ammoniumfällung liegt im Bereich von etwa 8,0 bis 9,5 und bevorzugt bei etwa 8,5 bis 9,2.

Im allgemeinen wird dem zu entwässernden Schlamm auch ein Flockungsmittel zugesetzt, das polyelektrolytischen Charakter besitzt und vorzugsweise aus der Reihe der bekannten organischen polymeren Polyelektrolyte mit kationischen Gruppen ausgewählt ist. Das Molekulargewicht dieses Polyelektrolyten sollte relativ hoch liegen und bevorzugt mindestens 750.000 betragen. Besonders geeignete Polyelektrolyte sind in dieser Hinsicht Acrylamid-Copolymere, die aus der Gruppe der Acrylamid-Polymeren mit den Comonomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsalze, Methacrylsalze, Acrylsäureester (bevorzugt mit Alkanolen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen) und entsprechenden Methacrylsäureester, N-substituierten Acrylamide und Methacrylamide, und/oder Dialkyldimethyl-ammoniumchlorid oder -dimethylsulfat ausgewählt sind.

Eine andere Gruppe von Polyelektrolyten kationischer Natur liegt mit den Polyaminen und Polyethylenaminen vor.

Die Zugabemenge des Polyelektrolyten liegt vorzugsweise in einem Bereich, der einer Dosierrate von etwa 100 bis 1.000 g/m<sup>3</sup> Schlamm und bevorzugt etwa 200 bis 500 g/m<sup>3</sup> Schlamm entspricht.

Die erfindungsgemäße Fällungsreaktion erfolgt zweckmäßigerweise in einem Reaktor, der sich vor dem Entwässerungsaggregat befindet. Die Verweildauer des Flüssigschlammes in diesem Reaktor wird bevorzugt auf etwa 5 bis 120 min und vorzugsweise auf etwa 30 bis 60 min eingestellt.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einiger Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In einer Kammerfilterpresse (KFP) wurde Klärschlamm entwässert, der zuvor mit 10 kg/m<sup>3</sup> Brantkalk (CaO) und 10 kg/m<sup>3</sup> Eisen(II)-chlorid (FeCl<sub>2</sub>) konditioniert worden war. Dabei entstehen die entsprechenden Hydroxide, die zu einer Verbesserung des Klärschlammmentwässerung führen. Der pH-Wert des Schlammes steigt jedoch auf etwa 12 an, und es entwickelt sich Ammoniakgas. Der Ammoniumgehalt im Filtrat beträgt 900 mg/l. Das ammoniumreiche Filtrat gelangt in die Kläranlage zurück und belastet dort die biologische Abwasserreinigung.

In einem Parallelversuch wurde der Klärschlamm erfindungsgemäß mit 6,5 kg/m<sup>3</sup> Magnesia (MgO) und 8,0 kg/m<sup>3</sup> Magphos konditioniert. Magphos ist eine wäßrige Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung. Zusätzlich wurden 0,4 kg/m<sup>3</sup> kationischer Polyelektrolyt als 0,2%ige Lösung zur Flockulation zugegeben.

Dieser so vorkonditionierte Klärschlamm wurde in der KFP anschließend entwässert. Durch die Konditionierung stellte sich ein pH-Wert von 9,1 ein, so daß sich Magnesiumammoniumphosphat bilden konnte. Die folgende Gegenüberstellung läßt die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber der konventionellen Fahrweise klar erkennen:

Fahrweise mit	Ca	MgO
Preßzeit	120 min	90 min
Filterkuchen	38 % TS	42 % TS
Filtrat	klar	klar
Ammoniumgehalt im Filtrat (mg NH <sub>4</sub> /l)	900	320
pH-Wert des Filtrats	>12	9,1
Geruch	Ammoniak	kein Ammoniak

Beispiel 2

Klärschlamm wurde mit 10 kg/m<sup>3</sup> MgO und 12 kg/m<sup>3</sup> Magphos sowie 0,4 kg/m<sup>3</sup> kationischem Polyelektrolyt konditioniert. Wie in Beispiel 1 konnte die Entwässerung wesentlich verbessert und die

## EP 0 530 826 A1

Je nach Zugabemenge von Magnesia und Magphos konnte der Ammoniumgehalt im Filtrat wesentlich reduziert werden. Neben der verbesserten Entwässerung wird auch das Nährstoffverhältnis im entwässerten Klärschlamm verbessert. Ein zusätzlicher Vorteil besteht darin, daß sich bei der Klärschlammkonditionierung kein Ammoniakgas entwickelte.

## Beispiel 3

Das erfindungsgemäße Verfahren wurde im großtechnischen Maßstab erprobt.

Die Klärschlämme aus verschiedenen Klärwerken werden in einer zentralen Entwässerungsstation mit Kammerfilterpressen entwässert.

Pro Monat werden ca. 10.000 m<sup>3</sup> Dünnschlamm mit ca. 2,5 % TS zu 1.100 to Filterkuchen mit ca. 40 % TS verpreßt. Zur Konditionierung wurden bisher ca. 13 kg/m<sup>3</sup> Branntkalk und 12 kg/m<sup>3</sup> Eisenchlorid zugegeben. Der Filterkuchen wird deponiert (Kosten 200 DM/t). Pro Arbeitstag fallen etwa 450 bis 500 m<sup>3</sup> Filtrate an, die einem Klärwerk zugeführt werden und aufgrund des hohen Ammoniumgehaltes bisher zu einer starken Belastung führen. Die Ammoniumkonzentration in den Filtraten der zentralen Entwässerungsstation schwankt zwischen 600 und 1.200 mg/l Ammonium-Stickstoff. Die mittlere Fracht beträgt etwa 450 kg/Tag. Die hohe Ammoniumfracht behindert die biologische Abwasserreinigung. Es kann zu Störungen bei der Nitrifikation kommen. Eine Denitrifikation ist wegen der ungünstigen Nährstoff-Konstellation nur mit einem erheblichen baulichen und betrieblichen Aufwand sicherzustellen.

Um die Ammoniumfracht zu reduzieren, wurde die erfindungsgemäße Ammoniumfällung in die Schlammkonditionierung integriert, so daß bereits im Klärschlamm Ammoniumgehalte als Magnesiumammoniumphosphat gefällt wurden.

Die Versuche erfolgen im wesentlichen mit einer KFP (Modell HAKU, 1986), für die folgende Daten gelten:

Filterfläche	0,4 m <sup>2</sup>
Filterplatten	25 x 25 cm
Filterkuchen	4 Stück, 20 mm dick
Presseninhalt	3,2 Liter
Beschickung	500 l / m <sup>2</sup> . h
Flockungsmittel	Inlinelflockung, Saugseite
Pressendruck	bis 12 bar
Preßzeit	60 min.

Als Fällungsmittel wurden Magphos mit NaOH, MgO allein, MgO in Kombination mit Magphos mit und ohne NaOH angewendet.

Die Ergebnisse der Schlammkonditionierung sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt:

## EP 0 530 826 A1

## Versuche 17 - 41 Schlammkonditionierung mit MgO, Magphos + NaOH

	Filtrat	MgO	Magphos	NaOH	pH	NH <sub>4</sub> -N	mg/l P ges.	Mg
5	10	ohne	17 g/l	14 g/l	9,2	390	5,1	35
	11	ohne	26 g/l	17 g/l	9,1	220	9,1	37
	23	ohne	30 g/l	20 g/l	9,1	120	1,8	42
10	13	13 g/l	25 g/l	4 g/l	9,0	150	2,4	1300
	15	ohne	26 g/l	17 g/l	9,0	250	8,7	29
	16	5 g/l	ohne	ohne	9,1	920	1,7	365
15	17	5 g/l	*17 g/l	12 g/l	9,5	155	6,0	115
	18	5 g/l	* 7 g/l	ohne	9,0	450	1,0	755
	19	10 g/l	*15 g/l	ohne	9,2	170	3,4	1600
	26	5 g/l	12 g/l	ohne	9,1	500	1,0	1100
	27	5 g/l	*12 g/l	ohne	9,3	400	1,3	1200
20	30	7 g/l	*17 g/l	ohne	9,0	119	5,5	1400
	31	8 g/l	*10 g/l	ohne	9,0	270	3,4	1050
	39	10 g/l	17 g/l	ohne	9,7	540	4,0	900

\* = Magphos-20, sonst Magphos-30 (ca. 7 Gew.-% Mg, 8 Gew.-% P)

Die Resultate der Versuche 10, 11, 23 und 15 zeigen, dass die simultane Ammoniumfällung mit Magphos-30 und Natronlauge, ähnlich wie bei der Filtratbehandlung nach dem CAFR-Verfahren möglich ist. Die entsprechenden Entwässerungsversuche ergaben folgendes Bild:

Versuche	Polymer kg/t TS	Filtrat Note	% TR
KFP 5, Filtrat 10:	19	1,5	43,0
KFP 6, Filtrat 11:	21	1,3	41,7
KFP 7, Filtrat 15:	20	1,3	40,7

Die Fällung konnte ohne Probleme im Schlamm durchgeführt werden, die Reaktionszeit betrug jeweils ca. 30 Minuten. Es zeigte sich ein sehr gutes Entwässerungsverhalten mit einem hohen TS im Filterkuchen, der sich sehr gut vom Filtertuch ablöste.

In einer zweiten Versuchsserie konnte erarbeitet werden, dass zur Alkalisierung und Konditionierung auch Magnesia (MgO) geeignet ist (Versuche 17,18,19,26,27,30,31).

Versuche	Polymer kg/t TS	Filtrat Note	% TR
KFP 8, Filtrat 17:	19	1,3	39,7
KFP 9, Filtrat 18:	16	1,6	40,3
KFP 10, Filtrat 19:	17	1,4	40,0
KFP 19, Filtrat 26:	9	1,6	39,0
KFP 20, Filtrat 27:	14	1,5	40,3
KFP 21, Filtrat 31:	15	1,4	41,1

Die Fällung konnte auch hier ohne Probleme durchgeführt werden, die Reaktionszeit betrug jeweils ca. 60 Minuten. Es zeigte sich ein sehr gutes Entwässerungsverhalten mit einem hohen TS im Filterkuchen, der sich ebenfalls sehr gut vom Tuch ablöste.

Eine vollständige Ammoniumelimination durch Simultanfällung wäre zwar möglich, erscheint bei hohem Ammoniumgehalt jedoch nicht sinnvoll, weil wertvolles Fällungsprodukt mit dem entwässerten Schlamm

## EP 0 530 826 A1

verloren geht. Sinnvoll ist eine kombinierte Fahrweise, wobei die Ammoniumkonzentration auf etwa 400 mg/l halbiert und der Rest nach dem CAFR-Verfahren gefällt wird.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Entwässerung von Flüssigschlamm unter Behandlung des Schlammes mit Fällungszusätzen, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlamm mit mindestens eine Magnesiumverbindung und gegebenenfalls ein oder mehrere Phosphate enthaltenden Zusätzen konditioniert und Ammoniumgehalte des Schlammes ausgefällt werden und der so konditionierte Schlamm auf einem Entwässerungsgregat entwässert wird, wobei aus der Entwässerungseinrichtung ein Filtrat mit verminderter Nährstoff-Fracht und ein entwässerter Schlamm mit erhöhtem Nährstoffangebot abgezogen und das Filtrat in eine Kläranlage geleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie eine oder mehrere Magnesiumphosphatverbindungen enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie Magnesiumoxid und/oder Magnesiumhydroxid enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie sowohl Magnesiumoxid als auch mindestens eine Magnesiumphosphatverbindung enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie Magnesiumphosphat in Form einer Magnesiumhydrogenphosphat-Lösung enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie Magnesiumkaliumphosphat enthält.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie Magnesiumhydrogenphosphat enthält und bevorzugt in Form eines Feststoffzusatzes oder einer Aufschlämmung verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zur Fällungsreaktion ein Mg:P:N-Atomverhältnis von etwa (1,05-1,35):1:(0,8-1,2) angewendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungchemikalie so zugegeben wird, daß sich ein stöchiometrisches Mg-P-NH<sub>4</sub>-Verhältnis von etwa 1:1:1 ergibt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein bis zu 3facher Mg-Überschuß angewendet wird, so daß nach Abtrennen des entwässerten Feststoffes ein Filtrat mit herabgesetztem Ammoniumgehalt und erhöhtem Mg-Gehalt erhalten wird, mit dem durch Phosphat- und Ammoniumangebot im Hauptstrom der Kläranlage Magnesiumammoniumphosphat gefällt werden kann.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert des Fällungsreaktionssystems auf etwa 8,0 bis 9,5 und bevorzugt auf etwa 8,5 bis 9,2 eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß dem zu entwässernden Schlamm zusätzlich ein Polyelektrolyt zugegeben wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein organischer Polyelektrolyt zugegeben wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyelektrolyt mit einem hohen Molekulargewicht von mindestens 750.000 zugesetzt wird.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein kationischer Polyelektrolyt zugegeben wird.



## EP 0 530 826 A1

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyacrylamidcopolymer-Polyelektrolyt zugesetzt wird, der aus der Gruppe der Acrylamid-Polymeren mit den Comonomeren Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsalze, Methacrylsalze, Acrylsäureester, Methacrylsäureester, N-substituierte Acrylamide und Methacrylamide und/oder DADMAC  
5 (Diallyldimethylammoniumchlorid oder -sulfat) ausgewählt ist.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyelektrolyt ein Polyamin zugesetzt wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyelektrolyt  
10 entsprechend einer Dosierrate von etwa 100 bis 1.000 g/m<sup>3</sup> Schlamm und vorzugsweise mit einer Dosierrate von etwa 200 bis 500 g/m<sup>3</sup> Schlamm zugesetzt wird:
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Flüssigschlamm einen  
15 Feststoffgehalt von etwa 2 bis 10 Gew.-% aufweist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Fällungsreaktion in einem Reaktor vor dem Entwässerungsaggregat eingeleitet wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß als Entwässerungsaggre-  
20 gat Vorrichtungen wie Kammerfilterpresse, Vakuumfilter, Siebandpresse, Zentrifuge und Hydrozyklon verwendet werden.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweildauer  
25 des Flüssigschlammes im Reaktor auf etwa 5 bis 120 Minuten und bevorzugt auf etwa 30 bis 80 Minuten eingestellt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigschlamm ein  
30 Klärschlamm unter Simultanfällung von Magnesiumammoniumphosphat behandelt wird.
24. Verwendung des nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 23 gewonnenen Flüssigschlamm-  
Konzentrats als Bodenverbesserer.
25. Verwendung des nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 23 gewonnenen Flüssigschlamm-  
35 Konzentrats als Düngemittel, gegebenenfalls unter Anreicherung mit zusätzlichen Magnesium- und/oder Kalium-Düngemittelkomponenten.

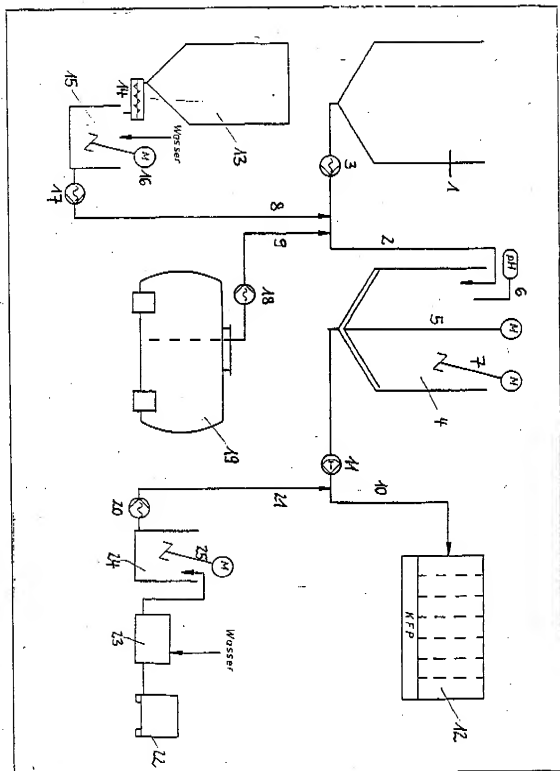
40

45

50

55

**EP 0 530 826 A1**





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 11 5171

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der ausliegenden Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 7830, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D04, AH 78-54109A &amp; JP-A-53 067 959 (EBARA INFILCO KK) 16. Juni 1978 * Zusammenfassung *</p>	1-5, 11, 20, 21	C05F3/00 C05F5/00 C05F7/00
A	<p>-----</p>	7, 24, 25	
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 81, no. 17, 28. Oktober 1974, Columbus, Ohio, US; abstract no. 103943, YOSHINO, YOSHIMATSU 'fermentation waste fertilizers' Seite 405; * Zusammenfassung * &amp; JP-A-7 430 144 (...)</p> <p>-----</p>	1, 3, 24, 25	
			<p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)</p> <p>C05F</p>
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierort <b>DE HAAG</b>		Abschließende der Recherche <b>09 NOVEMBER 1992</b>	Prüfer <b>RODRIGUEZ FONTAO M.</b>
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: literarisches Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nicht schriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur</p>		<p>A: Mitglied der gleichen Patentfamilie, überarbeitendes Dokument</p>	